

НЕЙТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА γ МОДИФИКАЦИИ ТРИГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Антонов В.Е.*¹, Graetz J.⁽¹⁾, Jensen C.M.⁽²⁾, Колесников А.И.⁽³⁾, Langley W.⁽²⁾

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

⁽¹⁾ Department of Energy Sciences and Technology, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973-5000, USA

⁽²⁾ Department of Chemistry, University of Hawaii, Honolulu, HI 96822, USA

⁽³⁾ Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831, USA

*FAX: +7 (496) 52 49 701 E-mail: antonov@issp.ac.ru

Введение

Один из наиболее перспективных материалов для хранения водорода, тригидрид алюминия, имеет несколько полиморфных модификаций. Для α модификации методом неупругого рассеяния нейtronов (НРН) был ранее построен спектр плотности фононных состояний $g(E)$ [1]. Этот спектр был затем использован для расчета теплоемкости и других термодинамических свойств $\alpha\text{-AlH}_3$ при температурах до 1000 К [2], значительно превышающих температуру 400–450 К его распада при атмосферном давлении.

Нынешняя работа посвящена НРН исследованию $\gamma\text{-AlH}_3$, синтезированного по металлоорганической методике [3].

Результаты и обсуждение

Два образца $\gamma\text{-AlH}_3$ – образец #1, синтезированный в БНЛ, и #2 в Гавайском университете – были промерены на спектрометре прямой геометрии HRMECS в Аргоннской национальной лаборатории в США. Как видно из Рис. 1, НРН спектры $G(E)$ образцов $\gamma\text{-AlH}_3$ оказались очень похожими в интервалах как оптических (а), так и решеточных (б) мод, поэтому в качестве спектра γ фазы мы в дальнейшем использовали среднее арифметическое этих спектров.

Из Рис. 1 также видно, что спектры γ образцов значительно отличаются от спектра $\alpha\text{-AlH}_3$, измеренного для сравнения. Причина состоит в том, что $\alpha\text{-AlH}_3$ имеет структуру из тетраэдров AlH_6 с общими вершинами, а $\gamma\text{-AlH}_3$ построен из тетраэдров как с общими вершинами, так и ребрами [4]. Первый акустический фононный пик в $\gamma\text{-AlH}_3$ расположен при меньшей энергии, а зона трансляционных мод простирается до более высоких энергий (55 вместо 42 мэВ). Изгибные моды наблюдаются примерно при тех же энергиях 60–140 мэВ. Растигивающие моды Al-H в γ -фазе дают восемь пиков в диапазоне 145–265 мэВ, тогда как в α -фазе у этих мод только два пика при 200 и 235 мэВ.

Для того, чтобы получить спектр $g(E)$ плотности фононных состояний в $\gamma\text{-AlH}_3$, мы (i) рассчитали и вычли многофононный вклад из экспериментального НРН спектра, получив, таким образом, однофононный спектр обобщенной плотности состояний; (ii) разделили его на фактор Дебая-Валлера и (iii) отнормировали зоны решеточных и оптических колебаний на число соответствующих фононных мод (3 и 9).

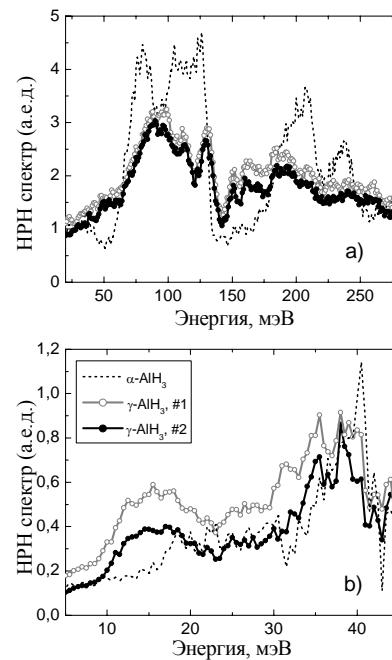


Рис.1. Обобщенные плотности колебательных состояний $G(E)$ полиморфов AlH_3 , измеренные при 5 К на спектрометре HRMECS (АНЛ, США) при входной энергии нейтронов $E_i = 300$ мэВ (а) и 50 мэВ (б).

В действительности, мы рассчитали два по-разному нормированных спектра (Рис. 2), поскольку было неясно, относится пик при 50 мэВ к зоне решеточных мод или нет. Все основные особенности обоих полученных спектров $g(E)$ хорошо согласуются с результатами недавних расчетов [5].

На Рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости теплоемкости C_V и свободной энергии Гиббса G^0 для $\alpha\text{-AlH}_3$, взятые из работы [2], и

зависимости для $\gamma\text{-AlH}_3$, рассчитанные из двух наших спектров $g(E)$ и спектра из [5]. Зависимости $G^0(T)$ для $\gamma\text{-AlH}_3$ на Рис. 4 сдвинуты относительно зависимости для $\alpha\text{-AlH}_3$ на константу G^{00} , вычисляемую из условия, что при $T = 373$ К происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ переход, и энталпия этого перехода составляет $\Delta H = -2.8$ кДж/моль AlH_3 [3]. Отрицательный знак ΔH показывает, что переход неравновесный, и при 373 К фаза $\gamma\text{-AlH}_3$ должна быть менее устойчива, чем $\alpha\text{-AlH}_3$.

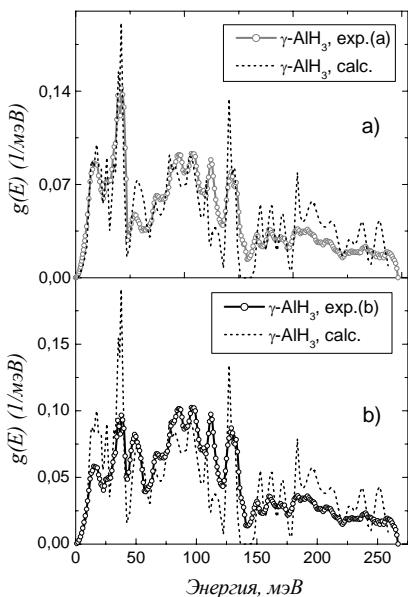


Рис. 2. Плотности фононных состояний $g(E)$ для $\gamma\text{-AlH}_3$, полученные из наших НРН данных (сплошные линии) в предположении, что пик при 50 мэВ образован изгибными (а) или трансляционными (б) модами. Пунктиром показан спектр $g(E)$, рассчитанный для $\gamma\text{-AlH}_3$ в работе [5] и свернутый с функцией разрешения HRMECS.

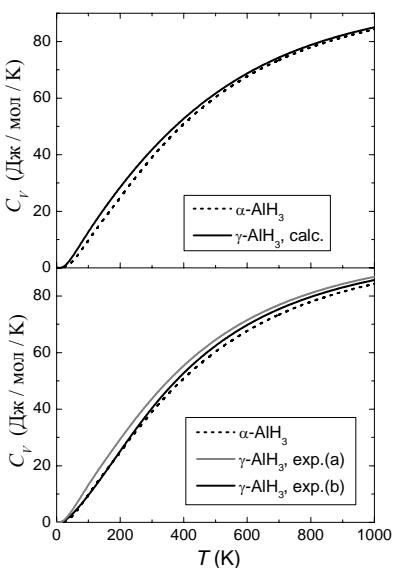


Рис. 3. Термоемкость C_V при постоянном объеме, вычисленная из спектра $g(E)$ для $\alpha\text{-AlH}_3$ [2] (пунктир) и из трех спектров $g(E)$ для $\gamma\text{-AlH}_3$, представленных на Рис. 2 (сплошные кривые).

Как видно из Рис. 4а, свободная энергия $\gamma\text{-AlH}_3$, рассчитанная по $g(E)$ из работы [5], становится ниже энергии $\alpha\text{-AlH}_3$ при нагреве до 430 К. Учитывая большую абсолютную величину ΔH при 373 К, инверсия относительной устойчивости γ и α фаз при близком значении $T = 430$ К представляется маловероятной. Фаза $\gamma\text{-AlH}_3$, у которой пик 50 мэВ отнесен к зоне изгибных колебаний, становится устойчивой, чем α , при 320 К (серая кривая на Рис. 4б), что противоречит эксперименту [3]. Если пик 50 мэВ принадлежит зоне трансляционных мод, то γ фаза остается менее устойчивой, чем α , вплоть до температур, по меньшей мере, вдвое выше, чем экспериментальное значение температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода (черная кривая на Рис. 4б).

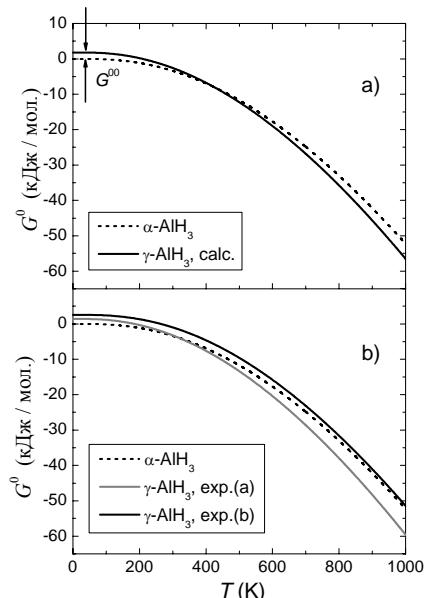


Рис. 4. Стандартная ($P_0 = 1$ бар) свободная энергия $G^0(T)$ для $\alpha\text{-AlH}_3$ (пунктир) и $\gamma\text{-AlH}_3$ (три сплошные кривые), рассчитанная из соответствующих зависимостей $C_V(T)$ на Рис. 3.

Выводы

Наиболее правдоподобный спектр плотности фононных состояний в $\gamma\text{-AlH}_3$ представлен жирной кривой на Рис. 2б.

Литература

1. Kolesnikov AI et al. Phys. Rev. B 2007;76(6): 064302-1–7.
2. Antonov VE et al. J. Phys.: Condens. Matter 2008;20(27):275204-1–10.
3. Graetz J, Reilly JJ. J. Alloys Compds 2006;424: 262–265.
4. Yartys VA et al. Inorg. Chem. 2007;46(4): 1051–1055; Brinks HW et al. J. Alloys Compds 2007;441:364–367.
5. Wang Y et al. Phys. Rev. B 2008;77(1):014101–1–8.